

PCB・塩素系農薬類分析用海底質標準物質

正確な環境評価のための組成型標準物質

底質標準物質の必要性

PCB（ポリクロロビフェニル）や有機塩素系農薬など半揮発性の難分解性有機汚染物質は、環境中に放出されると、河川や海流・大気の循環（高温での蒸発と低温での凝結という一種の蒸留作用をとまなう）・生物への取り込み（環境水/生体内の脂質間の分配および食物連鎖による移行）などを介して地球規模で移動する。移動の過程で大気中における光分解・生体内での酵素分解などをまぬがれたものは、主に海底の堆積物（底質）中に落ち着くことになる。

このように底質が汚染履歴の記録媒体となっていること、底質中の汚染物質が食用となる底棲生物を経て人体に取り込まれる可能性があることなどの理由により、環境モニタリングの対象として底質の重要性は高い。しかし、微量環境分析の信頼性は現状では必ずしも高いとはいえず、より正確な汚染評価のためには分析精度管理の普及が

表1 PCB同族体*濃度（認証値）

認証項目	認証値 ±不確かさ
CB3	0.15 ± 0.07
CB15	0.31 ± 0.05
CB28	2.9 ± 0.2
CB31	2.26 ± 0.18
CB70	4.0 ± 0.3
CB101	2.6 ± 0.3
CB105	1.27 ± 0.14
CB138	1.92 ± 0.15
CB153	3.2 ± 0.3
CB170	0.92 ± 0.16
CB180	2.4 ± 0.5
CB194	0.62 ± 0.13
CB206	0.15 ± 0.03
CB209	0.16 ± 0.03

単位: $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、不確かさ: 拡張不確かさ ($k=2$)
* IUPAC 表記による

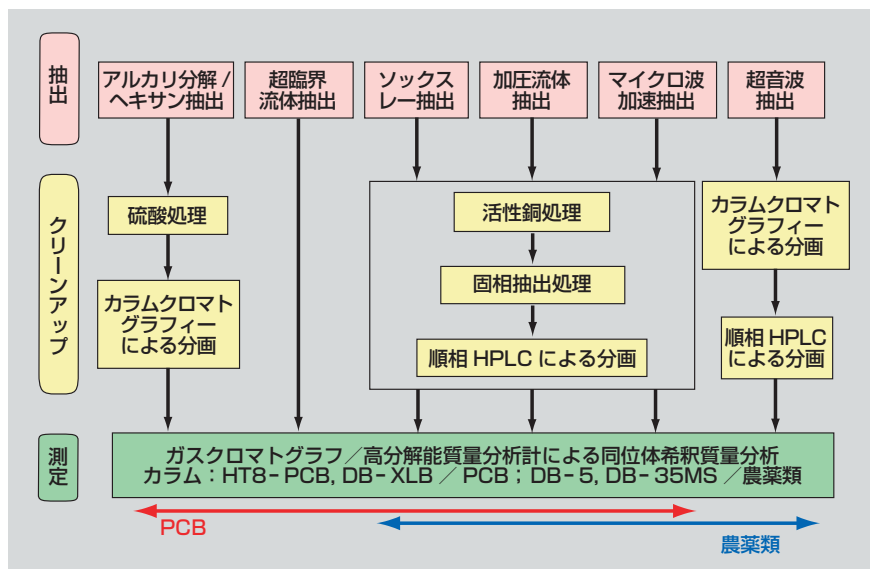


図1 認証に用いた分析法の組合せ

欠かせない。複雑な組成を持つ底質試料などの分析では測定対象外の成分による干渉や妨害が起こりうるので、精度管理のためには適切な標準溶液によって分析機器の校正を行うだけではなく、主な成分が実試料と類似した組成型の標準物質を実際に分析することで分析法の妥当性確認や分析技能の評価を行う必要がある。本研究グループでは様々な組成型標準物質を開発してきたが、今回は新たなPCB・農薬類分析用海底質標準物質について紹介する。

標準物質の調製

国内の都市部に隣接する港湾部の底

表2 塩素系農薬類濃度（認証値）

認証項目	認証値 ±不確かさ
4,4'-DDT	2.2 ± 0.5
4,4'-DDE	1.79 ± 0.11
4,4'-DDD	3.3 ± 0.3
γ -HCH	0.89 ± 0.12

(単位: $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、不確かさ: 拡張不確かさ ($k=2$))

質を採取して、本標準物質の原料として用いた。採取した試料は風乾した後、粉碎・ふるい分け ($<106 \mu\text{m}$)・混合均質化を行って褐色ガラスビンに60gずつ小分けした。さらにこれをガンマ線滅菌し、候補標準物質とした。

認証のための精確な分析法の開発

認証の対象となる化合物の濃度決定は、信頼性が高い (SI単位へのトレーサビリティを確保しうる)、一次標準測定法とされる同位体希釈-質量分析法 (IDMS法) によって行った。しかし、IDMS法による測定から無条件に精確な分析結果を得られるわけではなく、バイアスを避けるために、複数の最適化ないし妥当性確認のなされた前処理法を適用する必要がある。そこで、アルカリ分解/溶媒抽出法^{*1,*2}・マイクロ波加速抽出法^{*3}・加圧流体抽出法^{*4}・超臨界流体抽出法などについて操作条件を十分に検討し、それぞれの手法を利用した精確な分析法を確立した。



図2 海底質標準物質 NMIJ CRM 7305-a (ポリクロロビフェニル・有機塩素系農薬類分析用-低濃度)

認証値および不確かさの決定

PCBには塩素数・塩素結合位置の異なる同族体が理論的には209種類、工業製品や環境試料中には百数十種類存在し、それぞれ毒性や物理・化学的特性が異なる。そのような広い対象にできる限り対応し、かつ精度管理に十分役立つものとするために、日本のPCB製品中で比較的存在度の高い同族体を塩素数ごとに最低1種類ずつ認証することとした(表1)。一方、塩素系農薬類については、過去に国内で多量に使用された γ -HCHと4,4'-DDT、さらに後者の代謝物である4,4'-DDE、4,4'-DDDの計4種類の化合物を認証した(表2)。

認証値は、前述したように複数の分

表3 準公定分析法によるPCB濃度(参考値)

monoCBs	0.28 - 0.45
diCBs	1.7 - 3.2
triCBs	8.3 - 16
tetraCBs	23 - 37
pentaCBs	13 - 22
hexaCBs	8.4 - 16
heptaCBs	5.7 - 12
octaCBs	0.99 - 4.1
nonaCBs	0.15 - 0.32
decaCB	0.11 - 0.25

(単位: $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、範囲: 95%信頼区間)

析手法(抽出法・クリーンアップ法・GCカラムを各々複数適用)とガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計を用いたIDMS法の組合せ(図1)によって得られた各分析値を重み付け平均して求めた^{*5,*6}。またその不確かさは、測定に関する不確かさと、無作為な抜き取り分析によって別途評価した試料の不均質性に起因する不確かさを合成して求めた。

共同分析による参考値

国内では、準公定分析法^{*2}で得られた総PCB濃度(塩素数ごとに求めたPCB同族体濃度の合計)が、底質のPCB汚染の指標とされる。そこで、この分析法の精度管理にも本標準物質を

役立てることができるように、準公定法を用いた12分析機関の共同分析により求めた塩素数ごとのPCB濃度を参考値として付与した(表3)。

本標準物質への期待

標準物質NMIJ CRM7305-a(図2)は2004年11月に認証を終え、一般に頒布を開始したところである^{*7}。2003年度に認証された類似の標準物質CRM7304-a(汚染濃度がより高い)とともに本標準物質が活用されることによって国内分析機関等でのPCB等の分析の信頼性が向上し、ひいてはより適切な環境リスク評価などが可能となることを期待している。

関連情報

- *1 M. Numata et al.: Chemosphere, Vol.58, p865-p875 (2005).
- *2 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質・底質・水生生物), (1998).
- *3 M. Numata et al.: Anal. Sci., Vol.20, p793-p798 (2004).
- *4 鎗田ほか: 分析化学, Vol.52, p1011-p1017 (2003).
- *5 M. Numata et al.: Organohalogen Compounds, Vol.66, p480-p485 (2004).
- *6 鎗田, 沼田: 環境と測定技術, Vol.31, No.4, p57-p60 (2004).
- *7 <http://www.nmij.jp/kosei/user/crm.html>

計測標準研究部門 沼田 雅彦

E-mail: mas-numata@aist.go.jp
<http://www.nmij.jp/envnm-std/profile.html>

バイオレメディエーション技術の開発や塩素安定同位体の地球化学・環境化学的研究など、紆余曲折を経て産総研に採用される。今後とも、環境分析用などの信頼性の高い標準物質を開発することによって、不正確な化学分析によって生じる社会的な不利益を少しでも減らしていきたいと考えている。(なお、いつか全く新しい原理の分析法を開発して国際比較試験へ適用し、海外の国家計量研究機関の鼻をあかしてやろうというのが現在の密かな野望である。)

